

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-021765

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

D06M 15/277
C09K 3/00
D06M 13/188
D06M 15/333
// D06M101:06

(21)Application number : 09-194922

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD

(22)Date of filing : 04.07.1997

(72)Inventor : SAITO CHIAKI
ISHIDA YUZURU

(54) ANTISOILING AGENT FOR COTTON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antisoiling agent for cotton extremely effective against oil stain and capable of imparting improved stain-removing property, washing resistance and wrinkle-resistance to cotton by compounding a copolymer, a halide compound, a water-soluble polycarboxylic acid, a water-soluble high molecular substance, etc., each of which has a specific feature.

SOLUTION: This agent is composed of (A) a (meth)acrylate copolymer, which contains a hydrophilic group-containing fluoroalkyl group, preferably in an amount of 1-5 wt.%, (B) a mono- to tri-valent metal or ammonium salt of a halogen, sulfuric acid, nitric acid or phosphoric acid preferably in an amount of 0.1-1 wt.%, (C) a water-soluble polycarboxylic acid having carboxyl groups at least on both terminals and two or more carbon atoms in the main chain, such as malic acid preferably in an amount of 0.1-1 wt.%, (D) a water-soluble high molecular substance such as polyvinyl alcohol preferably in an amount of 3-5 wt.% and (E) a crosslinking resin processing-agent for fibers such as melamine resin preferably in an amount of 0.5-2 wt.%. Further, it is preferable that the antisoiling agent for cotton is prepared as an aqueous dispersion.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) A fluoro alkyl group content (meta) acrylic ester copolymer which has a hydrophilic radical, (b) A halogenide of 1 - trivalent metal, or ammonium, sulfate, a nitrate, or an phosphate, (c) A soil-resistant-finish agent for cotton containing water soluble polycarboxylic acid, (d) water soluble polymer substance, and a resinating agent for (e) cross-linking textiles whose main chain carbon number which has a carboxyl group in both ends at least is two or more.

[Claim 2]The soil-resistant-finish agent for cotton according to claim 1 prepared as aquosity dispersion liquid.

[Claim 3](a) A fluoro alkyl group content (meta) acrylic ester copolymer which has a hydrophilic radical, (b) A halogenide of 1 - trivalent metal, or ammonium, sulfate, a nitrate, or an phosphate, (c) A processing method characterized by processing a cotton textile or a cotton mixed spinning textile using a soil-resistant-finish agent containing water soluble polycarboxylic acid, (d) water soluble polymer substance, and a resinating agent for (e) cross-linking textiles whose main chain carbon number which has a carboxyl group in both ends is two or more at least.

[Claim 4]The processing method according to claim 3 with which a soil-resistant-finish agent is used as aquosity dispersion liquid.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the soil-resistant-finish agent for cotton. It is related with the soil-resistant-finish agent for cotton excellent in washing durability in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to carry out soil resistant finish, or to fail to become dirty in a textiles textile and to process it into it from the former, the method of giving hydrophilic nature, the method of carrying out fluororesin processing, etc. are performed. When giving hydrophilic nature, there are the method of carrying out the graft polymerization of the hydrophilic monomer to textiles, or coating a fiber surface with hydrophilic giant molecules, etc., and it is applied mainly to strong oleophilic textiles, such as a synthetic fiber textile and a mixed textile of a synthetic fiber and cotton.

[0003]On the other hand, generally fluororesin processing is applied to a textile by using the mixture of a fluororesin independent, or it and the resinating agent for textiles as a solution, and it is performed by desiccation, the method of carrying out curing, etc. In order to raise the performance and washing durability, before applying a fluororesin solution to a textile, it is processed with hydrophilic resin. The method (JP,7-30513,B), fluororesin solution which perform plasma treatment, Textiles are immersed into the dispersion liquid containing mineral salt and a polyester polyoxyalkylene ether block polymer, After processing by the cross linking agent which consists of the method (2-19233 gazette) and fluororesin which are heat-treated with the state, and a blocked isocyanate compound, there are the method (JP,5-59669,A) of carrying out irradiation treatment with far-infrared rays, etc., and the polyfluoro alkyl group content (meta-) acrylic ester copolymer etc. which have a hydrophilic radical as fluororesin are known.

[0004]However, to the high cotton (mixed spinning) textiles textile of hydrophilic nature, neither soil resistant finish in the form of grant of hydrophilic nature nor dirt dropping processing can be performed, but it becomes that it is on the contrary easy to become dirty, or becomes difficult to fall. When fluororesin processing is carried out, the performance which make it hard to crawl dirt and to attach is given, but there is a fault that it will not fall even if it washes the once dyed [still] oil contamination. Even if the dirt dropping performance which there was no effect in the case of a cotton textile or a textile with a high blending ratio of cotton, or has been improved to some extent even if there was an effect in a synthetic fiber is seen, it will not have resulted, by the time it has the insufficient and satisfying performance. Since these various processing methods do not have complicated operation or extensive processing moreover cannot be performed seen from a device equipment surface, the fault of not being practical is also seen.

[0005]Soil resistant finish with the endurance by resin etc. is made very difficult for the character of the cotton fiber that a cotton fiber textile repeats swelling and contraction greatly with the moisture at the time of wash, etc.

Although various polymerization nature compounds for improving endurance are also examined, it becomes dirty and the actual condition is antifouling improved in respect of washing durability; and that the dropping processing agent is not yet marketed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide soil resistant finish effective in a cotton fiber (mixed spinning) textile, and the soil-resistant-finish agent for cotton which it becomes dirty and can perform dropping processing.

[0007]

[Means for Solving the Problem]A fluoro alkyl group content (meta) acrylic ester copolymer in which the purpose of this this invention has the (a) hydrophilic radical, (b) A halogenide of 1 - trivalent metal, or ammonium, sulfate, a nitrate, or an phosphate, (c) It is attained by a soil-resistant-finish agent for cotton containing water soluble polycarboxylic acid, (d) water soluble polymer substance, and a resinating agent for (e) cross-linking textiles whose main chain carbon number which has a carboxyl group in both ends at least is two or more, and soil-resistant-finish agent for cotton generally prepared as aquosity dispersion liquid.

[0008]

[Embodiment of the Invention]as a fluoro alkyl group content (meta-) acrylic ester copolymer which has a hydrophilic radical of the (a) ingredient which is a soil-resistant-finish agent (SR agent), the copolymer of fluoro alkyl group content (meta-) acrylic ester and the polymerization nature monomer which has a hydrophilic radical is used.

[0009]Fluoro alkyl group content (meta) acrylic ester, It is expressed with general formula $\text{CH}_2=\text{CRCOORf}$ and R is a hydrogen atom or a methyl group here, Rf is a polyfluoro alkyl

alkylene group of the carbon numbers 4-18, Between a polyfluoro alkyl group and an alkylene group, $\text{SO}_2\text{NR}'$ (R': low-grade alkyl group) can be included, and the alkylene group may be replaced by the hydroxyl group etc., and the following bases are specifically illustrated.

CF_3 , $(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2-\text{CF}_3$, $(\text{CF}_2)_6$, $(\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3$, $(\text{CF}_2)_7$, $(\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3$, $(\text{CF}_2)_7$, $(\text{CH}_2)_4$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $(\text{CF}_2)_3$, $(\text{CH}_2)_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $(\text{CF}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $(\text{CF}_2)_6$, $(\text{CH}_2)_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $(\text{CF}_2)_{10}$, $(\text{CH}_2)_3-\text{CF}_3$, $(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}$, (CH_3) , $(\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)$, $(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ - [0010]As a polymerization nature monomer which has a hydrophilic radical,

The compound expressed with general formula $\text{CH}_2=\text{CRCOO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}_1$ (here) R is a hydrogen atom or a methyl group, and R_1 is a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, n is 0 or one or more positive integers, and m is one or more positive integers -- and both sum -- 1-60 -- it is -- generally it is used and copolymerization is preferably carried out about ten to 70% of the weight among a copolymer at about 30 to 60% of the weight of a rate. Besides this, polyhydric alcohol (meta) acrylate, such as $\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$,

$\text{CH}_2=\text{CRCOOH}$, $\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, Anionic (meta) acrylate, such as

$\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$, $\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Cationic (meta) acrylate, such as $\text{CH}_2=\text{CRCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, Acrylamide (meta) (R_2 : low-grade alkyl group), such as $\text{CH}_2=\text{CRCONH}_2$ and $\text{CH}_2=\text{CRCONHCH}_2\text{OR}_2$, or an N-vinyl-2-pyrrolidone can be used.

[0011]The vinyl monomer of others [the rate (about 20 mol % less than) which does not check the characteristic further in a copolymer], For example, copolymerization of VCM/PVC, a vinylidene chloride, N-methylolacrylamide, hydroxyethyl acrylate, methyl (meta) acrylate, the ethyl (meta) acrylate, etc. may be carried out.

[0012]Actually, a commercial item, for example, Nippon Mektron product NOx guard ET-517, Asahi Glass product Asahi guard AG-780, and Daikin product textile guard TG-980 grade can be used as it is. As for the fluoro alkyl group content (meta) acrylic ester copolymer which has these hydrophilic radicals, the solids concentration is preferably used about 0.3 to 7% of the weight among aquosity dispersion liquid at about 1 to 5% of the weight of a rate.

[0013](b) As 1 - the halogenide of trivalent metal, sulfate, nitrate, or phosphate of an ingredient, halogenides, such as sodium, potassium, barium, calcium, magnesium, zinc, and aluminum, sulfate, a nitrate, or an phosphate is used, for example. The addition more than the quantity which may fully neutralize the F-potential of a cotton fiber being required for such metal salt or ammonium salt, and taking into consideration the cotton blending ratio of a textile, compatibility with a

fluororesin soil-resistant-finish agent, etc. Generally it is preferably used about 0.05 to 3% of the weight among aqueous dispersion liquid at about 0.1 to 1% of the weight of a rate.

[0014](c) As water soluble polycarboxylic acid whose main chain carbon number of an ingredient which has a carboxyl group in both ends at least is two or more, hydroxyl group content polycarboxylic acid or maleic acid, such as malic acid, citrate, and tartaric acid, etc. is used, for example. Generally these water soluble polycarboxylic acid is preferably used about 0.05 to 4% of the weight among aqueous dispersion liquid at about 0.1 to 1% of the weight of a rate, taking into consideration the cotton blending ratio of a textile, a resin amount, the kind of treating solution, drying temperature, etc.

[0015](d) As a water soluble polymer substance of an ingredient, they are a polyethylene glycol and a polypropylene glycol (since water solubility will fall if it becomes the amount of polymers). A molecular weight About 1000 or less polyvinyl alcohol with a comparatively desirable thing of low molecular weight, If polyethylene glycol diglycidyl ether etc. are in the inside of aqueous dispersion liquid, for example, polyvinyl alcohol, about 0.1 to 2 % of the weight, If it is in about 0.3 to 1 % of the weight, and polyethylene glycol diglycidyl ether preferably, it is preferably used about two to 7% of the weight, respectively at about 3 to 5% of the weight of a rate.

[0016]As a resinating agent for cross-linking textiles of the (e) ingredient, Melamine resin, glyoxal resin which are generally used for textile processing, Triazine series resin, URON system resin, ethyleneurea system resin, propylene urea system resin, etc. are used, For example, it is used, respectively at a rate that melamine resin in aqueous dispersion liquid occupies about 0.5 to 2 % of the weight, and glyoxal resin occupies about 5 to 15 % of the weight preferably about one to 20% of the weight about 0.2 to 3% of the weight. The catalyst corresponding to each of these resin is also added simultaneously, and it is used.

[0017]The soil-resistant-finish agent for cotton which uses each above ingredient as an essential ingredient, When the sum total of each of these ingredients uses for example, melanin resin as a (e) ingredient, About one to 24% of the weight, when about 2 to 15 % of the weight and glyoxal resin are used preferably, it is prepared about 1.5 to 40% of the weight as aqueous dispersion liquid which occupy about 6.5 to 30 % of the weight preferably, and is used for soil resistant finish, dirt dropping processing, etc.

[0018]Application of the aqueous dispersion liquid to a cotton textile or a cotton mixed spinning textile is performed by the arbitrary methods of permeating textiles, such as the pad method, a dip dyeing method, an atomizing process, and the applying method. For example, if it is the pad method, it pads with 70 to 100% of a pick-up rate, and after making it dry for about 1 to 3 minutes at about 70-160 ** subsequently, it will be carried out by carrying out a for [about 1.5 to 2 minutes] grade curing treatment at about 130-180 ** which is the temperature more than the used drying temperature.

[0019]

[Effect of the Invention]To oil contamination, the cotton (mixed spinning) textile processed by the soil-resistant-finish agent concerning this invention is very strong, and demonstrates antifouling performance, dirt removal performance, and the effect excellent in washing durability. Since resoiling by wash is not accepted, either but it is hard to produce wrinkles and **** at the time of wash, wrinkle-resistant performance is also accepted there.

[0020]

[Example]Next, this invention is explained about an example.

The presentation shown in Example 1, the comparative example 1 - the 14 following table 1 (by the weight section in 100 weight sections.) the remainder -- water -- it is -- after having immersed 25x25-cm cotton broadcloth into the treating solution (aqueous dispersion liquid) which it has, having extracted with mangle, making 70% of the weight of the treating solution adhere to textile weight and making it dry for 90 seconds at 80 **, curing was performed for 90 seconds at 130 **.

One table ET-517NaCl maleic acid PVAM-3ACX example 1 10 0.75 0.375 0.5 0.7 0.3 The comparative example 1 ** 0.75 ** 2 ** 0.375 ** 3 ** 0.5 ** 4 ** 0.7 0.3 ** 5 ** 0.75 0.375. ** 6 ** 0.75 0.5 ** 7 ** . 0.75 0.7 0.3 ** 8 ** 0.375. 0.5 ** 9 ** 0.375 0.7. 0.3 ** 10 ** 0.5 0.7 0.3. ** 11 ** 0.75 0.375 0.7. 0.3 ** 12 ** 0.375 0.5. 0.7 0.3 ** 13 ** 0.75 0.5 0.7 0.3 ** 14 ** 0.75 0.375

0.5 ET-517: -- Nippon Mektron product NOx guard ET-517 hydrophilic-radical content fluorine system soil-resistant-finish agent PVA: -- 95.5% of a saponification degree, Average-degree-of-polymerization 2400 M-3:Sumitomo Chemical product melamine-resin Sumitex resin M-3 ACX: The catalyst Sumitex accelerator ACX for company product melamine resin[0021]About the cotton broadcloth (processing textile) which carried out the curing treatment, antifouling, the dirt removal performance examination, and the washing durability examination were done in accordance with the following method, and the result as shown in the after-mentioned table 2 was obtained.

[0022][Antifouling and dirt removal performance examination] One drop of dirty motor oil of a 4000-km run was dropped at the processing textile, and it was neglected for 1 hour under the back room temperature to which the load of 7 g/cm^2 was applied for 1 minute, and wash by the method of (the wash 1) was performed and the dry examination cloth was judged by the following judging standard.

判定基準 1 : 著しくシミが残っている

" 2 : 相当にシミが残っている

" 3 : 僅かにシミが残っている

" 4 : シミが目立たない

" 5 : シミが残っていない

(Wash 1) Using the 40 ** Kao product compact attack detergent solution (concentration of 0.67 g/L) 30L, after a washing machine performs wash for 15 minutes, indirect desulfurization water is carried out for 3 minutes, and subsequently drying and desiccation (inside of air-drying or 80 ** oven for 5 minutes) for a rinse for 15 minutes and 5 minutes are performed. [0023][Washing durability examination] About the processing textile, after washing by the method of the (wash 2) and the (wash 3), antifouling and a dirt removal performance examination were done.

(Wash 2) After washing for 50 minutes with a washing machine using the compact attack detergent solution (bath ratio 1:30) 20L with an above-mentioned concentration of 40 **, it processed like the following wash 1 (however, desiccation air-drying).

(Wash 3) Table 2 where wash with a washing machine was performed for 100 minutes by the wash 2 Antifouling, Example removal performance wash of dirt washing durability 2 wash 3

Example 1. 5 5 Four Comparative example 1 2 1 1 ** 2. ** ** ** ** 3 ** ** ** 4 ** . ** ** ** 5 3 2 ** 6 ** ** ** 7 4 ** ** 8 ** ** 9 ** 3 ** 10 ** ** 11 5 ** 3 ** 12 ** ** 13 ** ** 14 ** 2[0024]In example 2 Example 1, Na_2SO_4 is ***** for

0.25 weight sections instead of NaCl 0.75 weight section.

[0025]In comparative example 15 Example 1, K_2CO_3 is ***** for 0.5 weight sections instead of NaCl 0.75 weight section.

[0026]In three to example 4 Example 1, tales doses of tartaric acid (example 3) or citrate (example 4) were used instead of maleic acid.

[0027]In 16 to comparative example 19 Example 1, tales doses of maleic acid sodium (comparative example 16), succinic acid (comparative example 17), itaconic acid (comparative example 18), or crotonic acid (comparative example 19) was used instead of maleic acid.

[0028]In five to example 6 Example 1, the polyethylene glycol (average molecular weight 400; example 5) or polyethylene glycol diglycidyl ether (Nagase Brothers Chemicals product DENAKORU EX-841; example 6) of four weight sections was used instead of PVA0.5 weight section, respectively.

[0029]In comparative example 20 Example 1, tales doses of sorbitol was used instead of PVA.

[0030]In example 7 Example 1, glyoxal resin (Sumitomo Chemical product NS-16) 10 weight section and its catalyst (the company's products X-80) 3 weight section were used instead of melamine resin and its catalyst.

[0031]About the treating solution (aquesity dispersion liquid) obtained by the above Examples 2-7 and comparative examples 15-20, antifouling, the dirt removal performance examination, and the washing durability examination were done, and the result as shown in Table 3 was obtained.

Table 3 Antifouling, Example removal performance wash of dirt washing durability 2 wash 3

Example 2. 5 5 Four Comparative example 15 2 1 One example 3 5 5 5 ** 4 ** ** 4 Comparative example 16 4 1 1 ** 17 3 2 2 ** 18 ** ** ***** 19 2 ** 1 Example 5 5 5 4 ** 6 ** ** **

comparative example 20 3 2 Two Example 7 5 54[0032]The following can say from these results.

(1) The soil-resistant-finish agent for cotton concerning this invention is the judging standard 5 in the washing durability after antifouling, a dirt removal performance examination, and the wash 2.

The washing durability after the wash 3 also shows the result of the judging standard 4 of having excelled.

(2) On the other hand, in the combination (comparative examples 1-4) of a fluoro-resin system soil-resistant-finish agent and other 1 of four ingredients (the melamine M-3 and its catalyst ACX are made into one ingredient). Although the judging standard in antifouling and a dirt removal performance examination is 2 and the judging standards in antifouling and a dirt removal performance examination are 3-4 in the combination (comparative examples 5-10) of two of four ingredients, it is set to 1 after the wash 3, and washing durability completely comes to be missing. In the combination (comparative examples 11-14) of three of four ingredients, the judging standard in antifouling and a dirt removal performance examination is set to 3 after the wash 2 of what is 5, and comes to be inferior to washing durability.

(3) When other mineral salt was used, it was 2 in the judging standard in antifouling and a dirt removal performance examination (comparative example 15).

(4) An operation of water soluble polycarboxylic acid is largely based on the polycarboxyl group of isolation of that. In what became carboxylate (comparative example 16), or monocarboxylic acid (comparative example 19), especially, there is no ***** effect in respect of washing durability, and the performance is influenced by the water-soluble grade (comparative example 17) and the connecting position of the carboxyl group (comparative example 18).

(5) Although it is water solubility like sugar-alcohol, when a low-molecular compound is used (comparative example 20), an effect like [at the time of using a water soluble polymer substance] is not acquired.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21765

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
D 0 6 M 15/277		D 0 6 M 15/277
C 0 9 K 3/00	1 1 2	C 0 9 K 3/00 1 1 2 D
D 0 6 M 13/188		D 0 6 M 15/333
15/333		D 0 6 M 13/20
// D 0 6 M 101:06		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-194922	(71) 出願人	000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月4日	(72) 発明者	斎藤 千晶 茨城県北茨城市中郷町上桜井330-1
		(72) 発明者	石田 譲 茨城県北茨城市磯原町磯原1919-136
		(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 綿用防汚加工剤

(57) 【要約】

【課題】 綿繊維（混紡）布帛に有効な防汚加工、汚れ落し加工を施すことが可能な綿用防汚加工剤を提供する。

【解決手段】 (a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステル共重合体、(b)1～3価金属またはアンモニウムハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c)少なくとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d)水溶性高分子物質および(e)架橋性繊維用樹脂加工剤を含有する綿用防汚加工剤、一般には水性分散液として調製された綿用防汚加工剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(b)1～3価金属またはアンモニウムハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c)少なくとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d)水溶性高分子物質および(e)架橋性繊維用樹脂加工剤を含有してなる綿用防汚加工剤。

【請求項 2】 水性分散液として調製された請求項 1 記載の綿用防汚加工剤。

【請求項 3】 (a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(b)1～3価金属またはアンモニウムハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c)少なくとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d)水溶性高分子物質および(e)架橋性繊維用樹脂加工剤を含有する防汚加工剤を用い、綿布帛または綿混紡布帛を処理することを特徴とする加工方法。

【請求項 4】 防汚加工剤が水性分散液として用いられる請求項 3 記載の加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、綿用防汚加工剤に関する。更に詳しくは、洗濯耐久性にすぐれた綿用防汚加工剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、繊維布帛に防汚加工したり、汚れ落し加工したりするために、親水性を付与する方法、フッ素系樹脂処理する方法などが行われている。親水性を付与する場合、親水性モノマーを繊維にグラフト重合させたり、親水性高分子で繊維表面をコーティングする方法などがあり、主として合成繊維布帛や合成繊維と綿との混紡布帛などの親油性の強い布帛に対して適用されている。

【0003】一方、フッ素系樹脂処理は、一般にフッ素系樹脂単独またはそれと繊維用樹脂加工剤との混合物を溶液として布帛に適用し、それを乾燥およびキュアリングする方法などによって行われている。また、その性能や洗濯耐久性を向上させるために、フッ素系樹脂溶液を布帛に適用する前に親水性樹脂で加工し、プラズマ処理を施す方法(特公平7-30513号公報)、フッ素系樹脂溶液、無機塩およびポリエステルポリオキシアルキレンエーテルブロック重合体を含む分散液中に繊維製品を浸漬し、その状態のまま加熱処理する方法(同2-19233号公報)、フッ素系樹脂とブロックドイソシアネート化合物からなる架橋剤で処理した後、更に遠赤外線照射処理する方法(特開平5-59669号公報)などがあり、フッ素系樹脂としては親水性基を有するポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが知られている。

【0004】しかしながら、親水性の高い綿(混紡)繊維布帛に対しては、親水性の付与という形での防汚加工や汚れ落し加工はできず、かえって汚れ易くなったり、落ち難くなってしまう場合がある。また、フッ素系樹脂加工した場合には、汚れをはじいて付き難くする性能は付与するが、それでも一旦染みつけた油污は洗濯しても落ちなくなってしまうという欠点がある。更に、合成繊維には効果があっても、綿布帛や綿の混紡率の高い布帛の場合には効果がなかったり、ある程度改善された汚れ落し性能がみられても、洗濯耐久性が不十分であったりして、満足される性能を有する迄には至っていない。その上、これらの各種加工方法は操作が煩雑であったり、装置設備面からみて大量処理ができないため実用的ではなかったりするという欠点もみられる。

【0005】また、綿繊維布帛は、洗濯時などの水分によって膨潤と収縮とを大きくくり返すという綿繊維の性質のため、樹脂などによる耐久性のある防汚加工は非常に困難であるとされており、更に耐久性を改善するための重合性化合物も種々検討されているが、洗濯耐久性の点で改善された防汚、汚れ落し加工剤は未だ上市されていないのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、綿繊維(混紡)布帛に有効な防汚加工、汚れ落し加工を施すことが可能な綿用防汚加工剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、(a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(b)1～3価金属またはアンモニウムハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c)少なくとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d)水溶性高分子物質および(e)架橋性繊維用樹脂加工剤を含有する綿用防汚加工剤、一般には水性分散液として調製された綿用防汚加工剤によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】防汚加工剤(SR剤)である(a)成分の親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、フルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルと親水性基を有する重合性単量体との共重合体を用いられる。

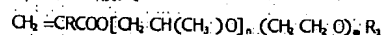
【0009】フルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルは、一般式



で表わされ、ここでRfは水素原子またはメチル基であり、またRfは炭素数4～18のポリフルオロアルキルアルキレン基であって、ポリフルオロアルキル基とアルキレン基との間には SO 、 NR' (R' : 低級アルキル基)を含むことができ、またアルキレン基は水酸基などで置換されていてもよく、具体的には次のような基が例示される。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_4-$
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_3-$
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_4-$
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_5-$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2-$
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$

【0010】また、親水性基を有する重合性単体としては、一般式



で表わされる化合物（ここで、 R_1 は水素原子またはメチル基であり、 R_2 は水素原子または低級アルキル基であり、 n は0または1以上の正の整数、 m は1以上の正の整数であって、かつ両者の和は1~60である）が一般に用いられ、共重合体中約10~70重量%、好ましくは約30~60重量%の割合で共重合される。また、これ以外にも $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$ 等の多価アルコール（メタ）アクリレート、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H})$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)$ 等のアニオン性（メタ）アクリレート、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl})$ 等のカチオン性（メタ）アクリレート、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCO}\text{NH}_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCO}\text{NHCH}_2\text{OR}_2)$ 等の（メタ）アクリルアミド（ R_2 ：低級アルキル基）またはN-ビニル-2-ピロリドン等も用いることができる。

【0011】共重合体中には更に、その特性を阻害しない割合（約20mol%以下）で他のビニル単体、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート等を共重合させていてもよい。

【0012】実際には、市販品、例えば日本メクトロン製品ノックスガードET-517、旭硝子製品アサヒガードAG-780、ダイキン製品テックスガードTG-980等をそのまま用いることができる。これらの親水性基を有するフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、水性分散液中その固形分濃度が約0.3~7重量%、好ましくは約1~5重量%の割合で用いられる。

【0013】(b)成分の1~3価金属のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩としては、例えばナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩が用いられる。これらの金属塩またはアンモニウム塩は、綿繊維のゼータ電位を十分に中和し得る量以上の添加が必要であり、布帛の綿混紡率やフッ素系樹脂防汚加工剤との相溶性などを考慮しながら、一般には水性分散液中約0.05~3重量%、好ましくは約

0.1~1重量%の割合で用いられる。

【0014】(c)成分の少くとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸としては、例えばリンゴ酸、クエン酸、酒石酸等の水酸基含有ポリカルボン酸あるいはマレイン酸等が用いられる。これらの水溶性ポリカルボン酸は、布帛の綿混紡率、樹脂量、処理液の種類、乾燥温度などを考慮しながら、一般には水性分散液中約0.05~4重量%、好ましくは約0.1~1重量%の割合で用いられる。

10 【0015】(d)成分の水溶性高分子物質としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（高分子量になると水溶性が低下するので、分子量が約1000以下の比較的分子量のものが望ましい）、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等が、水性分散液中例えばポリビニルアルコールにあっては約0.1~2重量%、好ましくは約0.3~1重量%、またポリエチレングリコールジグリシジルエーテルにあっては約2~7重量%、好ましくは約3~5重量%の割合でそれぞれ用いられる。

20 【0016】また、(e)成分の架橋性繊維用樹脂加工剤としては、一般的に繊維加工に用いられるメラミン樹脂、グリオキザール樹脂、トリアジン系樹脂、ウロン系樹脂、エチレン尿素系樹脂、プロピレン尿素系樹脂等が用いられ、例えば水性分散液中メラミン樹脂が約0.2~3重量%、好ましくは約0.5~2重量%、またグリオキザール樹脂が約1~20重量%、好ましくは約5~15重量%を占めるような割合でそれぞれ用いられる。これらの各樹脂に対応する触媒も、同時に添加して用いられる。

30 【0017】以上の各成分を必須成分とする綿用防汚加工剤は、これらの各成分の合計が、(e)成分として例えばメラミン樹脂を用いた場合には、約1~24重量%、好ましくは約2~15重量%、またグリオキザール樹脂を用いた場合には、約1.5~40重量%、好ましくは約6.5~30重量%を占めるような水性分散液として調製され、防汚加工、汚れ落し加工などに用いられる。

40 【0018】綿布帛または綿混紡布帛への水性分散液の適用は、パッド法、浸染法、噴霧法、塗布法等の布帛に浸透可能な任意の方法で行われる。例えば、パッド法であれば、ピックアップ率70~100%でパディングし、次いで約70~160℃で約1~3分間乾燥させた後、用いられた乾燥温度以上の温度である約130~180℃で約1.5~2分間程度キュアリング処理することによって行われる。

【0019】

【発明の効果】本発明に係る防汚加工剤で処理した綿（混紡）布帛は、油汚れに対して極めて強く、また防汚性能、汚れ除去性能、洗濯耐久性にすぐれた効果を発揮する。更に、洗濯による再汚染も認められず、洗濯時にしわやよれが生じ難いので、そこには防しわ性能も認められる。

50 【0020】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

実施例1、比較例1～14

下記表1に示される組成（100重量部中の重量部で、残部は水である）を有する処理液（水性分散液）中に、25*

* ×25cmの綿ブロードを浸漬し、マングルで絞って布帛重量に対して70重量%の処理液を付着させ、80℃で90秒間乾燥させた後、130℃で90秒間キュアリングを行った。

表1

例	ET-517	NaCl	マレイン酸	PVA	M-3	ACX
実施例1	10	0.75	0.375	0.5	0.7	0.3
比較例1	"	0.75				
" 2	"		0.375			
" 3	"			0.5		
" 4	"				0.7	0.3
" 5	"	0.75	0.375			
" 6	"	0.75		0.5		
" 7	"	0.75			0.7	0.3
" 8	"		0.375	0.5		
" 9	"		0.375		0.7	0.3
" 10	"			0.5	0.7	0.3
" 11	"	0.75	0.375		0.7	0.3
" 12	"		0.375	0.5	0.7	0.3
" 13	"	0.75		0.5	0.7	0.3
" 14	"	0.75	0.375	0.5		

ET-517: 日本メクトロン製品ノックスガードET-517

親水性基含有フッ素系防汚加工剤

PVA: けん化度95.5%、平均重合度2400

M-3: 住友化学製品メラミン樹脂スミテックスレジンM-3

ACX: 同社製品メラミン樹脂用触媒スミテックスアクセレレータACX

【0021】キュアリング処理した綿ブロード（処理布帛）について、防汚、汚れ除去性能試験および洗濯耐久性試験を下記方法に従って行ない、後記表2に示されるような結果を得た。

【0022】[防汚、汚れ除去性能試験] 処理布帛に4000km走行のダートモーターオイルを1滴滴下し、7g/cm²の荷重を1分間かけた後室温下に1時間放置し、(洗濯1)の方法による洗濯を行ない、乾燥した試験布を下記判定基準で判定した。

判定基準1: 著しくシミが残っている

" 2: 相当にシミが残っている

" 3: 僅かにシミが残っている

" 4: シミが目立たない

" 5: シミが残っていない

30

※液(濃度0.67g/L) 30Lを用い、洗濯機で15分間の洗濯を行った後3分間脱水し、次いで15分間のすすぎ、5分間の脱水および乾燥（風乾または80℃のオープン中で5分間）を行う

【0023】[洗濯耐久性試験] 処理布帛について、(洗濯2)および(洗濯3)の方法で洗濯を行った後、防汚、汚れ除去性能試験を行った。

(洗濯2) 40℃の上記濃度のコンパクトアタック洗剤水溶液(浴比1:30) 20Lを用い、洗濯機で50分間洗濯した後、以下洗濯1と同様に処理した（ただし、乾燥は風乾）

(洗濯3) 洗濯2で、洗濯機による洗濯が100分間行われた

(洗濯1): 40℃の花王製品コンパクトアタック洗剤水溶※

表2

例	防汚、汚れ除去性能	洗濯耐久性	
		洗濯2	洗濯3
実施例1	5	5	4
比較例1	2	1	1
" 2	"	"	"
" 3	"	"	"
" 4	"	"	"
" 5	3	2	"

7			8
" 6	"	"	"
" 7	4	"	"
" 8	"	"	"
" 9	"	3	"
" 10	"	"	"
" 11	5	"	3
" 12	"	"	"
" 13	"	"	"
" 14	"	"	2

【0024】実施例2

実施例1において、NaCl 0.75重量部の代りに、 Na_2SO_4 が0.25重量部用いられた。

【0025】比較例15

実施例1において、NaCl 0.75重量部の代りに、 K_2CO_3 が0.5重量部用いられた。

【0026】実施例3～4

実施例1において、マレイン酸の代りに、同量の酒石酸（実施例3）またはクエン酸（実施例4）が用いられた。

【0027】比較例16～19

実施例1において、マレイン酸の代りに、同量のマレイン酸ナトリウム（比較例16）、コハク酸（比較例17）、イタコン酸（比較例18）またはクロトン酸（比較例19）が用いられた。

【0028】実施例5～6

実施例1において、PVA0.5重量部の代りに、それぞれ4＊

10＊重量部のポリエチレングリコール（平均分子量400；実施例5）またはポリエチレングリコールジグリシジレート（ナガセ化成製品デナコールEX-841；実施例6）が用いられた。

【0029】比較例20

実施例1において、PVAの代りに、同量のソルビトールが用いられた。

【0030】実施例7

実施例1において、メラミン樹脂およびその触媒の代わりに、グリオキサール樹脂（住友化学製品NS-16）10重量部およびその触媒（同社製品X-80）3重量部が用いられた。

【0031】以上の実施例2～7および比較例15～20で得られた処理液（水性分散液）について、防汚、汚れ除去性能試験および洗濯耐久性試験を行ない、表3に示されるような結果を得た。

表3

例	防汚、汚れ除去性能	洗濯耐久性	
		洗濯2	洗濯3
実施例2	5	5	4
比較例15	2	1	1
実施例3	5	5	5
" 4	"	"	4
比較例16	4	1	1
" 17	3	2	2
" 18	"	"	"
" 19	2	"	1
実施例5	5	5	4
" 6	"	"	"
比較例20	3	2	2
実施例7	5	5	4

【0032】これらの結果から、次のようなことがいえる。

(1)本発明に係る綿用防汚加工剤は、防汚、汚れ除去性能試験および洗濯2後の洗濯耐久性においては判定基準5であり、また洗濯3後の洗濯耐久性でも判定基準4というすぐれた結果を示している。

(2)これに対し、フッ素樹脂系防汚加工剤と他の4成分（メラミンM-3およびその触媒ACXを1成分とする）の内の1成分との組合せ（比較例1～4）では、防汚、

汚れ除去性能試験での判定基準は2であり、4成分の内の2成分との組合せ（比較例5～10）では、防汚、汚れ除去性能試験での判定基準は3～4であるが、洗濯3後には1となり、全く洗濯耐久性に欠けるようになる。また、4成分の内の3成分との組合せ（比較例11～14）では、防汚、汚れ除去性能試験での判定基準は5であるものの、洗濯2後には3となり、洗濯耐久性に劣るようになる。

(3)他の無機塩を用いた場合には、防汚、汚れ除去性能

試験での判定基準で2であった(比較例15)。

(4)水溶性ポリカルボン酸の作用は、その遊離のポリカルボキシル基によるところが大きく、カルボン酸塩になったもの(比較例16)やモノカルボン酸(比較例19)では特に洗濯耐久性の点で殆んど効果がなく、水溶性の

程度(比較例17)やカルボキシル基の結合位置によってもその性能が左右されている(比較例18)。

(5)糖アルコールのような水溶性ではあるが低分子の化合物を用いた場合(比較例20)には、水溶性高分子物質を用いた場合のような効果が得られない。